(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 5. Juli 2001 (05.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/48314 A2

(51) Internationale Patentklassifikation7:

D21H 27/00

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP00/13005

(22) Internationales Anmeldedatum:

20. Dezember 2000 (20.12.2000)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 199 62 294.9 23. Dezember 1999 (23.12.1999) DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): METSÄ TISSUE OYJ [FI/FI]; Revontulentie 8 C, FIN-02100 Espoo (FI).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLAPPERT, Ralf [DE/DE]; Wiesenstrasse 18, 56587 Oberhonnefeld (DE).
- (74) Anwalt: MAXTON & LANGMAACK; Postfach 51 08 06, 50944 Köln (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

 Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: TISSUE AND/OR TISSUE-LIKE MATERIAL AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: TISSUE- UND/ODER TISSUEÄHNLICHES MATERIAL SOWIE VERFAHREN ZU DESSEN HERSTEL-LUNG

(57) Abstract: The aim of the invention is to provided a tissue and/or tissue-like material which comprises improved optical and/or haptic properties and/or an improved absorbency. To this end, the invention proposes a material of this type which is provided, at least in partial areas on at least one of the surfaces thereof, with a multitude of micro-fissures, which are open toward the surface. The invention also relates to a method for producing the aforementioned tissue and/or tissue-like material.

(57) Zusammenfassung: Zur Lösung der Aufgabe, ein Tissue- und/oder tissueähnliches Material zur Verfügung zu stellen, welches verbesserte optische und/oder haptische Eigenschaften und/oder eine erhöhte Saugfähigkeit aufweist, wird ein derartiges Material vorgeschlagen, welches zumindest in Teilbereichen auf wenigstens einer seiner Oberflächen mit einer Vielzahl von Mikroanrissen versehen ist, die zur Oberfläche hin offen sind. Des weiteren wird ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Tissue- und/oder tissueähnlichen Materials vorgeschlagen.



WO 01/48314

Bezeichnung Tissue- und/oder tissueähnliches Material sowie Verfahren zu dessen Herstellung

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Tissue- und/oder tissueähnliches Material für Toilettenpapiere, Taschentücher, Küchenrollen oder ähnlichem sowie ein Verfahren zur Herstellung derartigen Tissue- und/oder tissueähnlichen Materials.

10

15

20

25

Tissue- und/oder tissueähnliches Material findet vielfältig Verwendung. Aus derartigen Materialien werden beispielsweise Toilettenpapiere, Taschentücher, Küchenrollen, Servietten, Papiertischdecken, Saugeinlagen, Papierhandtücher, Wischtücher, Putztücher und vielerlei Produkte mehr hergestellt.

Im Sinne der Erfindung wird unter Tissue ein Erzeugnis verstanden, welches der DIN 6730 entspricht. Demnach ist Tissue ein Erzeugnis, welches ganz oder überwiegend aus Zellstoffasern besteht, mit einer feinen und weichen Kreppung und geschlossener Formation in der Papiermaschine mit einem Trokkengehalt von mehr als 90% gekreppt wird, aus einer oder mehreren Lagen besteht, besonders saugfähig ist, eine flächenbezogene Masse der Einzellage von $< 25 \text{ g/m}^2$ vor der Kreppung und eine Kreppnaßdehnung > 5% aufweist.

Im Sinne der Erfindung wird unter tissueähnlichem Material ein Material verstanden, welches im Unterschied zu Tissue-Material durch Veränderungen im Trockenvorgang hergestellt wird. Gemäß DIN 6730 ist tissueähnliches Material ein Erzeugnis überwiegend aus Zellstoffasern mit großer und weiter Kreppung und offener Formation, welches in der Papiermaschine trockengekreppt wird und aus einer oder mehreren Lagen besteht, wobei die flächenbezogene Masse einer Lage vor der Kreppung < 25 g/m² und die Naßkreppung einer Lage nach Kreppung > 25% ist. Das Material kann auch aus Altpapier hergestellt sein.

25

30

35

Für den Erfolg dieser Produkte bei den Endverbrauchern ist es insbesondere notwendig, deren Eigenschaften wie Festigkeit, Volumen, Griffigkeit, optische Eigenschaften, wie zum Beispiel Prägedesign oder Druckdesign, und insbesondere die Saugfähigkeit zu optimieren.

Um die gewünschten Eigenschaften der Endprodukte, wie Toilettenpapier oder ähnlichem, zu erreichen, ist es bekannt, die als Ausgangsmaterial verwendeten Tissue- und/oder tissueähnlichen Materialien mittels einer Kalanderstation zu behan-10 deln. Hierdurch wird die Oberflächenstruktur des Ausgangsmaterials insbesondere im Hinblick auf die Weichheit, Glätte und das Volumen derselben beeinflußt. Bei diesem Verfahren werden die Ausgangsmaterialien zwischen mindestens zwei in aller Regel gegeneinanderlaufenden Walzen hindurchgeführt, 15 wobei zwischen diesen beiden Walzen ein im Hinblick auf die gewünschte Eigenschaft der Endprodukte einstellbarer Spalt vorhanden ist. Insbesondere die Saugfähigkeit, vor allem eine Steigerung derselben, wird durch dieses Verfahren so gut wie 20 überhaupt nicht beeinflußt.

Weiterhin ist es bekannt, zur Erreichung der gewünschten Eigenschaften keine Kalanderstation, sondern vielmehr eine Vorrichtung zu verwenden. Derartige Prägeverfahren werden überwiegend an bereits vordoublierten Material-Lagen verwendet, um die optischen und Volumen-Eigenschaften zu beeinflussen, sowie aus Lagenhaftungsgründen. Hier finden insbesondere zwei Verfahren Anwendung, nämlich die sogenannte Unions-Prägung und Stahl/Gummi-Prägung. Bei der Unions-Prägung wird das Ausgangsmaterial zwischen mindestens zwei gegeneinanderlaufende Walzen geführt, wobei diese Walzen auf der Oberfläche radial angeordnet Vorsprünge aufweisen, deren Querschnitt pyramidenstumpfförmig ist. Hierbei greifen die Vorsprünge der einen Walze in die durch die Vorsprünge der anderen Walze gebildeten Vertiefungen ein. Zwischen diesen beiden Walzen wird nun das Ausgangsmaterial hindurchgezogen, wobei es durch die Vorsprünge der beiden Walzen gleichmäßig geprägt wird. Die Prägung erfolgt hierbei entlang den Flanken der pyramidenstumpf-

35

förmigen Vorsprünge. Es entsteht ein Endprodukt, welches in regelmäßigen Abständen Prägepunkte aufweist. Auch durch dieses Verfahren wird jedoch insbesondere die Saugfähigkeit des verwendeten Materials so gut wie nicht oder auch zum Teil negativ beeinflußt.

Die Stahl/Gummi-Prägung verwendet ebenso wie die Unions-Prägung wenigstens zwei gegeneinanderlaufende Walzen, wobei jedoch nur die eine Walze pyramidenstumpfförmige Vorsprünge radial angeordnet auf der Oberfläche der einen Walze aufweist, 10 wohingegen die andere Walze eine Walze mit einer elastischen Oberfläche aus beispielsweise Gummi ist. Die beiden gegeneinanderlaufenden Walzen sind hierbei derart eingestellt, daß die pyramidenstumpfförmigen Vorsprünge der einen Walze direkt in die elastische Schicht der weiteren Walze eintauchen und 15 somit prägen. Wird nun eine Materialbahn des Ausgangsmaterials zwischen diesen beiden Walzen hindurchgezogen, so erfolgt eine Prägung durch die pyramidenstumpfförmigen Vorsprünge, die in die elastische Schicht hineintauchen. Auch durch dieses Verfahren werden die Materialeigenschaften Volumen, Grif-20 figkeit, Oberflächenweichheit sowie die optischen Eigenschaften beeinflußt, jedoch so gut wie nicht oder auch negativ die Saugfähigkeit.

Wünschenswert wäre daher ein Verfahren zur Behandlung von Tissue- und/oder tissueähnlichen Materialien, durch welches sowohl die Materialeigenschaften Volumen, Griffigkeit, optische Eigenschaften wie beispielsweise Prägedesign oder Druckdesign beeinflußt werden als auch die Saugfähigkeit desselben.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Tissueund/oder tissueähnliches Material zur Verfügung zu stellen, welches verbesserte optische und/oder haptische Eigenschaften und/oder eine erhöhte Saugeigenschaft aufweist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Tissue- und/oder tissueähnliche Material zumindest in TeilbeWO 01/48314 PCT/EP00/13005

reichen auf wenigstens einer seiner Oberflächen mit einer Vielzahl von Mikroanrissen versehen ist, die zur Oberfläche hin offen sind.

4

Das erfindungsgemäße Tissue- und/oder tissueähnliche Material weist eine hervorragende Qualität auf. Einerseits weist es insbesondere die gewünschten Eigenschaften im Hinblick auf die Griffigkeit und Weichheit desselben auf, welche im Hinblick auf die aus diesem herzustellenden Endprodukte von den Endverbrauchern gefordert wird, andererseits verfügt es über eine deutlich erhöhte Saugfähigkeit gegenüber Materialien, welche mit den im Stand der Technik bekannten Verfahren hergestellt wurden. So weist es beispielsweise im Vergleich mit Materialien, welche durch herkömmliche Prägeverfahren ("UNI-ON" oder "Stahl/Gummi") hergestellt wurden, oder im Vergleich mit dem Ausgangsmaterial eine um mindestens etwa 25% gesteigerte Saugfähigkeit, ermittelt aus dem Absorptionsvermögen in Wasser gemäß der Norm CEN/TC 172/WG 8N 323, bei hervorragenden optischen und haptischen Eigenschaften, insbesondere der Weichheit und Griffigkeit, auf. Bevorzugt ist die Saugfähigkeit des erfindungsgemäßen Materials um mindestens etwa 40%, weiter bevorzugt um mehr als etwa 50%, gegenüber mit herkömmlichen Prägeverfahren hergestellten Materialien oder dem Ausgangsmaterial gesteigert.

25

30

35

20

10

15

Unter Mikroanrissen im Sinne der Erfindung werden Risse verstanden, welche auf einer Seite des erfindungsgemäßen Materials vorhanden sind, jedoch nicht durch dieses hindurchgehen. Hierdurch wird das Innere des Materials zu seiner Oberfläche hin geöffnet, so daß die Saugfähigkeit erhöht wird. Andererseits ist eine ausreichende Festigkeit gegeben, da die Risse nicht durch das Material hindurchgehen. Weiterhin weist das erfindungsgemäße Material ein besseres Aufnahmevermögen insbesondere für kleine Schmutzpartikel auf, da diese in den Mikroanrissen festgehalten werden. Hierdurch weist das erfindungsgemäße Material ein im Vergleich zu üblichen Materialien ohne Mikroanrisse deutlich erhöhtes Reinigungsvermögen auf.

WO 01/48314

Das erfindungsgemäße Material kann ein- oder mehrlagig, insbesondere zwei- bzw. dreilagig sein. Vorteilhaft an diesem ist insbesondere, daß es Materialkosteneinsparungen ermöglicht, insbesondere durch den Verzicht auf bei gleicher Saugfähigkeit notwendige Mehrmengen an Tissue- und/oder tissueähnlichen Ausgangsmaterialien. Das Material kann auch aus Altpapier hergestellt sein.

Das erfindungsgemäße Material weist also eine gezielte Zerstörung des Zellstofffasernverbundes und damit eine erhöhte Saugfähigkeit auf. Gleichwohl weist es eine für eine Anwendung ausreichende Festigkeit auf. Es vereint damit diese beiden offensichtlich im Widerspruch zueinander stehenden Eigenschaften.

15

20

25

30

35

10

Vorteilhafterweise weisen die in dem Tissue- und/oder tissueähnlichem Material enthaltenen Mikroanrisse eine Größe auf, die einerseits ausreicht, um Flüssigkeit aufzunehmen, andererseits noch so klein ist, daß die Flüssigkeit nicht aus diesen entweichen kann.

Weiterhin ist es insbesondere vorteilhaft, daß die Mikroanrisse im Material quer zur Faserrichtung des Materialbandes ausgerichtet sind. Hierdurch wird erreicht, daß trotz der Mikroanrisse das Festigkeitsverhalten des Materials sehr gut ist. Bevorzugt sind die Mikroanrisse in dem erfindungsgemäßen Material in Teilbereichen auf der Oberfläche des Materials angeordnet. Weiter bevorzugt sind die Mikroanrisse in Teilbereichen abwechselnd auf der Ober- und der Unterseite des Materials angeordnet. Die Teilbereiche können sich teilweise untereinander berühren und eine unterschiedliche Größe aufweisen. Vorteilhafterweise sind sie jedoch voneinander getrennt, insbesondere durch Bereiche, die unbehandeltes und/oder lediglich leicht überdehntes Material aufweisen. Derartiges Material weist trotz der gezielten Zerstörung des Faserverbundes ausgezeichnete Festigkeiten bei gleichwohl hoher Saugfähigkeit und weichem textilem Griff auf.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Tissue- und/oder tissueähnlichen Materialien, wobei

 in einem ersten Schritt in eine Vorrichtung, in welcher ein Anrißwerkzeug angeordnet ist, umfassend wenigstens zwei Anrißmittel,

die Druckelemente mit Flanken aufweisen, die im wesentlichen parallel und/oder senkrecht zu einer durch den Mittelpunkt der Anrißmittel verlaufenden Symmetrieachse ausgerichtet sind, wobei die Anrißmittel so zueinander angeordnet sind, daß die Druckelemente des einen Anrißmittels in die durch zwei benachbarte Druckelemente des anderen Anrißmittels gebildeten Vertiefungen eingreifen,

eine Materialbahn eingeführt wird,

20

30

- in einem zweiten Schritt die Materialbahn zwischen den Flanken gehalten und überdehnt wird, und
- in einem dritten Schritt das mit Mikroanrissen versehene 25 Material der Vorrichtung entnommen wird.

Die Druckelemente im Sinne der Erfindung können sowohl hökkerförmig als auch rillenförmig sein. Es ist auch möglich, daß das eine Anrißmittel höckerförmige Druckelemente aufweist, wohingegen das weitere Anrißmittel ein Netz aus zueinander senkrechten Rillen aufweist, in dessen Aussparungen die höckerförmigen Druckelemente des anderen Anrißmittels eingreifen.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es möglich, Tissue- und/oder tissueähnliche Materialien zu erhalten, welche eine erhöhte Saugfähigkeit aufweisen und dabei den an diese Materialien gestellte Anforderungen im Hinblick auf die

25

30

35

Weichheit und die Griffigkeit derselben entsprechen. Dadurch sind die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Tissue- und/oder tissueähnlichen Materialien insbesondere zur Verwendung als Toilettenpapiere, Taschentücher und Küchenrollen, Papiere mithin, von denen eine starke Saugfähigkeit gefordert wird, geeignet.

Durch die spezielle Ausgestaltung der Druckelemente erfolgt eine Bewegungsverhinderung der Bahn des Ausgangsmaterials, welche durch die wenigstens zwei Anrißmittel des Anrißwerk-10 zeugs hindurchgeführt wird, wobei eine Überdehnung der Bahn über die Elastizitätsgrenze des Materials hinaus erfolgt. Die eingesetzte Materialbahn verändert dabei ihre Länge, was zu einer Überdehnung zuerst im elastischen Bereich und dann im plastischen Bereich des verwendeten Materials führt. Durch 15 diese Überdehnung entstehen Mikroanrisse an der Materialbahn im Kopfbereich der Druckelemente. Ursache hierfür ist die durch die Ausgestaltung der Druckelemente ermöglichte genau definierte Klemmung der Materialbahn zwischen den Flanken der 20 Druckelemente.

Die Größe der Mikroanrisse kann variiert werden durch eine genaue Abstimmung der Prägewalzen-Parameter, wie "Präge-Punkt-Höhe", "Präge-Punkt-Durchmesser", "Präge-Punkt-Form", sowie insbesondere dem Spalt zwischen den Druckelementen. Andererseits beeinflußt selbstverständlich auch das Ausgangsmaterial selbst die Größe der Mikroanrisse nach der Mikroanriß-Prägung. Zu nennen sind hier insbesondere die Dicke, die Dehnung und die Kreppung des eingesetzten Tissue- und/oder tissueähnlichen Materials.

Als Anrißwerkzeuge können Prägewerkzeuge mit zwei stempelförmigen, in einer Ebene ausgebildeten Anrißmitteln vorgesehen sein, auf denen die Druckelemente so auf den beiden Stempelflächen angeordnet sind, daß diese ineinandergreifen und die Materialbahn gehalten wird. Bevorzugt jedoch umfaßt das Anrißwerkzeug zwei Walzen als Anrißmittel, über welche die Mi-

10

15

kroanrißprägung erfolgt. Auf diesen Walzen können die Druckelemente radial angeordnet sein.

Vorteilhafterweise werden durch das erfindungsgemäße Verfahren die Mikroanrisse quer zur Laufrichtung der Materialbahn gebildet. Hierdurch weist das mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Tissue- und/oder tissueähnliche Material eine erhöhte Saugfähigkeit bei gleichwohl hoher Festigkeit auf. Bei Verarbeitung derartigen Tissue- und/oder tissueähnlichen Materials wird eine Bahn desselben durch eine Bearbeitungsstation gezogen. Werden nun die Mikroanrisse in Längsrichtung der Materialbahn gebildet, so besteht unter Umständen die Gefahr, daß diese durch den Zug der Materialbahn selbst in Längsrichtung vergrößert werden, was nachteilig zu Bahnrissen innerhalb der Maschine führen kann. Dies würde zu abrupten Maschinenstops infolge Bahnriß führen, wodurch Produktionsverluste entstehen würden. Zudem würde durch die dann entstehenden Vergrößerungen der Mikroanrisse die Saugfähigkeit nachteilig beeinflußt werden.

- Vorteilhafterweise wird beim Eingreifen der Druckelemente in die Vertiefungen zwischen dem Grund dieser und dem Kopf des eingreifenden Druckelementes ein Spalt h, gebildet, der mindestens etwa der 1,5fachen Dicke der Materialbahn entspricht.
- Bevorzugt wird beim Eingreifen der Druckelemente in die Ver-25 tiefungen zwischen dem Grund dieser und dem Kopf des eingreifenden Druckelementes des weiteren Anrißmittels der Spalt h, maximal etwa $1000\mu\text{m}$, bevorzugt maximal etwa $300\mu\text{m}$, weiter bevorzugt maximal etwa $250\mu\mathrm{m}$, betragen. Zwischen den Flanken benachbarter Druckelemente wird bevorzugt bei Eingreifen der 30 Druckelemente der jeweiligen Walzen ineinander ein Spalt a von maximal 1000 μ m, bevorzugt von maximal etwa 300 μ m, weiter bevorzugt von etwa maximal 200 μ m, wobei Spaltabstände von etwa maximal $100\mu\mathrm{m}$ bevorzugt sind, gebildet. Der Spalt muß so groß sein, daß die Materialbahn noch gehalten wird. Durch Va-35 riation des Spaltes a sowie des Spaltes h_1 , insbesondere über die Ausbildung des Druckelements, ist es möglich, genau nach den an das fertige Produkte zu stellenden Anforderungen defi-

20

35

9

nierte Materialien zu erhalten, welche insbesondere über eine hohe Saugfähigkeit verfügen.

Schließlich betrifft die Erfindung auch die Verwendung eines Tissue- und/oder tissueähnlichen Materials mit Mikroanrissen als Toilettenpapier, Taschentücher, Küchenrollen, Servietten, Papiertischdecken, Saugeinlagen, Papierhandtücher, Wischtücher und/oder Putztücher.

Die vorstehenden und weitere Vorteile der Erfindung werden anhand der nachfolgenden schematischen Zeichnungen erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 eine Seitenansicht einer Vorrichtung zur Herstellung des erfindungsgemäßen Materials;
 - Fig. 2 Einzelheit A der Fig. 1;
 - Fig. 3 Einzelheit B der Fig. 2;

Fig. 4 um 90° gedrehte Ansicht der Einzelheit B; und

Fig. 5 skizzenhafte Darstellung der Verteilung

der Mikroanrisse auf dem erfindungsgemäßen

Material.

Fig. 1 zeigt eine insgesamt mit dem Bezugszeichen 1 versehene Vorrichtung mit einem Anrißwerkzeug, bestehend aus zwei Walzen 2.1 und 2.2 als Anrißmittel, zwischen denen eine Materialbahn 7 in Laufrichtung des Pfeiles 9 durch diese Walzen 2.1 und 2.2 hindurchgezogen wird. Die beiden Walzen 2.1 und 2.2 laufen gegeneinander, wie dies durch die Pfeile 10 und 11 angedeutet ist.

Die Einzelheit A der Fig. 1 ist in Fig. 2 perspektivisch dargestellt. Die beiden Walzen 2.1 und 2.2 weisen auf ihrer Oberfläche eine Vielzahl von Druckelementen 3.1, 3.2 auf, de-

ren Flanken in etwa parallel und senkrecht dazu zu einer durch den Mittelpunkt der Walzen 2.1 und 2.2 verlaufenden Symmetrieachse 5 ausgerichtet sind. Hierbei greift ein Drukkelement 3.1 einer Walze 2.1 in die durch zwei radial benachbarte Druckelemente 3.2 der anderen Walze 2.2 gebildeten Vertiefungen 6.1 ein

Fig. 3 zeigt eine Einzelheit B der Fig. 2. Die durch die beiden gegeneinanderlaufenden Walzen 2.1 und 2.2 hindurchgeführte Materialbahn 7 wird durch die Druckelemente 3.1, 3.2 gehalten und gedehnt. Diese Druckelemente weisen eine Länge 1, auf, welche üblicherweise in einem Bereich von etwa 400 bis 2000µm liegt, oder aber im Fall einer Rillenwalze endlos ist. Der Spalt 1 zwischen zwei radial benachbarten Druckelementen 3 liegt vorzugsweise in einem Bereich bis etwa 2500µm. Im Falle der Verwendung einer Rillenwalze ist dieser radiale Spalt 1 nicht vorhanden.

Fig. 4 zeigt eine um 90° gedrehte Seitenansicht der Fig. 3. Die durch die beiden Walzen 2.1 und 2.2 geführte Material-20 bahn 7 wird zwischen den Flanken 4.1 und 4.2 der benachbarten Druckelemente 3.1 und 3.2 gehalten. Aufgrund dieser Bewegungsverhinderung der Materialbahn 7 senkrecht zur Laufrichtung entstehen Mikroanrisse 12 im Bereich des Kopfes 8 der Druckelemente 3.1, 3.2. Der Kopf 8 der Druckelemente 3 kann 25 dabei vielfältig ausgestaltet sein, beispielsweise als Oval, Kreis, Rechteck, Raute oder in anderen Formen. Es kann sowohl eben als auch leicht gewölbt sein. Es ist jedoch auch möglich, die Druckelemente 3.1, 3.2 als radial oder axial um die Walze laufende Rillen auszubilden (Rillenwalze). Es erfolgt 30 also eine Überdehnung über den Umfang der Prägepunkte. Die Druckelemente 3.1, 3.2 weisen eine axiale Breite a_1 auf, welche in einem Bereich von etwa 200 bis $1000\mu\mathrm{m}$ liegt, aber auch unendlich sein kann (Rillenwalze). Aus der axialen Breite a_1 der Druckelemente 3.1, 3.2 und der axialen Breite a2 der Ver-35 tiefung 6.2 läßt sich der axiale Spalt a ermitteln. Dieser liegt in einem Bereich bis maximal $1000\mu\mathrm{m}$, bevorzugt in einem Bereich bis maximal etwa 200 μ m, bevorzugt ist der axiale

Spalt a kleiner gleich $100\mu\text{m}$. Die Druckelemente 3.1, 3.2 weisen eine Höhe h in einem Bereich von etwa 300 bis $1500\mu\text{m}$ auf. Der Spalt h₁ zwischen dem Kopf 8 der Druckelemente 3 und dem Grund der Vertiefung 6.2 liegt in einem Bereich von etwa 200 bis $1000\mu\text{m}$ und beträgt mindestens etwa der 1,5fachen Dicke der eingezogenen Materialbahn 7.

Im Bereich Y der Fig. 3 erfolgt eine leichte Überdehnung der Materialbahn 7, wodurch jedoch keine Mikroanrisse 12 erzeugt werden. Im Bereich X der Fig. 4 entstehen Mikroanrisse 12, der Bereich Z bezeichnet den Haltebereich zwischen den Flanken 4.1 und 4.2 zweier benachbarter Druckelemente 3.1 und 3.2 in axialer Richtung.

Fig. 5 zeigt eine skizzenhafte Darstellung der verschiedenen 15 Bereiche T, X, Y und Z des erfindungsgemäßen Materials, wobei dieses sowohl mit Walzen als Anrißmitteln der Vorrichtung 1 als auch unter Verwendung von Anrißwerkzeugen mit stempelförmigen Anrißmitteln hergestellt sein kann. Die Bereiche X sind sowohl auf der Oberseite X.1 als auch auf der Unterseite X.2 20 der Materialbahn 7 nach Durchlaufen der Vorrichtung 1 abwechselnd angeordnet und weisen Mikroanrisse 12 in Laufrichtung der Materialbahn 7 auf. An die Bereiche X.1 und X.2 angrenzende Zonen in Laufrichtung 13 der Materialbahn 7 - Bereiche Y - zeigen leicht überdehntes Ausgangsmaterial 7, jedoch kei-25 ne Mikroanrisse 12. Den Bereichen X.1 und X.2 benachbarte Zonen zeigen den Haltebereich der Materialbahn 7 - Bereiche Z -, quer zur Laufrichtung 13 durch die Flanken 4.1 und 4.2 der Druckelemente 3.1 und 3.2 erzeugt, ohne Mikroanrisse 12. In diesem Bereich treten Quetsch- bzw. Klemmungseffekte auf. Die 30 zwischen den Bereichen X, Y und Z angeordneten Bereiche T sind nach Durchlaufen der Vorrichtung 1 unbehandelt. Durch einfache Vertauschung bzw. Änderung der Druckelemente 3 auf den Walzen 2 und der Geometrie und Abmessungen der Spalte a und 1 lassen sich Mikroanrisse 12 quer oder sowohl senkrecht 35 als auch quer in gleichen oder angrenzenden Teilbereichen zur Laufrichtung erzeugen. Dies gilt insbesondere auch im Falle

WO 01/48314

der Verwendung von Anrißwerkzeugen mit stempelförmigen Anrißmittelen anstatt von Walzen (2.1, 2.2).

Im Falle der Verwendung einer Rillenwalze (axial und/oder radial) mit radialen Rillen würden keine Bereiche Y erzeugt. In dem Fall, in dem Mikroanrisse sowohl quer als auch senkrecht durch entsprechende Anordnung der Druckelemente erzeugt werden, weisen gegebenenfalls auch die Bereiche T Mikroanrisse auf, und zwar beispielsweise quer zu denjenigen in den Bereichen X.1 und X.2, die Bereiche Y hingegen gehen zumindest teilweise in Bereiche Z über. Im Falle von ausschließlich quer zur Laufrichtung erzeugten Mikroanrissen sind die Bereiche Z und Y vertauscht. Es ist auch möglich, eine Materialbahn 7 mehr als einmal durch eine Vorrichtung 1 laufen zu lassen. Hierdurch erfolgt eine gleichmäßige Verteilung der Mikroanrisse, jedoch ist das mehrmalige Durchlaufen auf wenige Läufe in Abhängigkeit von der verwendeten Materialbahn begrenzt, da ansonsten die Festigkeit des behandelten Materials herabgesetzt würde. Bevorzugt werden die Mikroanrisse 12 quer zur Faserrichtung der eingezogenen Materialbahn 7 erzeugt.

20

25

30

35

10

15

Mittels der vorstehend definierten Vorrichtung wurde ein Tissuematerial verarbeitet mit einer Formatur im Bereich von 18,5 bis 22 g/m². Die Dicke des eingesetzten Tissuematerials betrug etwa 150µm. Die Länge 1, der Druckelemente 3.1, 3.2 betrug 700µm, die Breite a, der Druckelemente 3.1, 3.2 350µm. Die Höhe der Druckelemente 3.1, 3.2 betrug 500µm, die Länge 1, der Vertiefung 6.1 1700µm und die Breite a, der Vertiefung 6.2 800µm. Somit betrug der Spalt a 225µm, der Spalt 1 500µm und der Spalt h, 250µm. Hiermit wurde ein erfindungsgemäßes Tissuematerial hergestellt, welches im Unterschied zum unbehandelten Material eine um 25% gesteigerte Saugfähigkeit und einen weichen textilen Griff aufwies. Durch die Reduzierung des Spaltes a wird eine Steigerung der Klemmwirkung und eine gesteigerte Mikroanrißbildung erzielt, was zu einer 50%igen Steigerung der Saugfähigkeit führt.

Mittels der Vorrichtung 1 ist es auch möglich, nicht nur einlagiges Material, wie vorstehend beschrieben, zu verarbeiten, sondern auch bereits doublierte Tissue- und/oder tissueähnliche Materialien in einer Vorstufe der Fertigverarbeitung zur Oberflächenbehandlung zu verwenden, um nicht nur die Saugfähigkeit dieses Materials zu erhöhen, sondern auch den textilen Charakter, insbesondere die Weichheit und Griffigkeit der Oberfläche des Materials, zu verändern.

Ansprüche

- 1. Tissue- und/oder tissueähnliches Material für Toilettenpapiere, Taschentücher, Küchenrollen oder ähnliches, welches zumindest in Teilbereichen auf wenigstens einer seiner Oberflächen mit einer Vielzahl von Mikroanrissen versehen ist, die zur Oberfläche hin offen sind.
- Tissue- und/oder tissueähnliches Material gemäß Anspruch
 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroanrisse eine Größe aufweisen, die einerseits ausreicht, um Flüssigkeit aufzunehmen, andererseits noch so klein sind, daß Flüssigkeit nicht aus diesen entweichen kann.
- 3. Tissue- und/oder tissueähnliches Material gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroanrisse im Material quer zur Faserrichtung des Materials ausgerichtet sind.
- 4. Tissue- und/oder tissueähnliches Material gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroanrisse in Teilbereichen auf der Oberfläche angeordnet sind.
- 5. Tissue- und/oder tissueähnliches Material gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroanrisse in Teilbereichen abwechselnd auf der Ober- und der Unterseite des Materials angeordnet sind.
- 30 6. Verfahren zur Herstellung von Tissue- und/oder tissueähnlichem Material gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei
- in einem ersten Schritt in eine Vorrichtung (1), in welcher ein Anrißwerkzeug angeordnet ist, umfassend wenigstens zwei Anrißmittel (2.1, 2.2),

10

20

die Druckelemente (3) mit Flanken (4) aufweisen, die im wesentlichen parallel
und/oder senkrecht zu einer durch den Mittelpunkt der Anrißmittel (2.1, 2.2) verlaufenden Symmetrieachse (5) ausgerichtet
sind, wobei die Anrißmittel (2.1, 2.2) so
zueinander angeordnet sind, daß die Druckelemente (3.1) des einen Anrißmittels (2.1)
in die durch zwei benachbarte Druckelemente
(3.2) des anderen Anrißmittels (2.2) gebildeten Vertiefungen (6) eingreifen,

eine Materialbahn (7) eingeführt wird,

- in einem zweiten Schritt die Materialbahn (7) zwischen den Flanken (4.1, 4.2) gehalten und überdehnt wird, und
 - in einem dritten Schritt das mit Mikroanrissen versehene Material der Vorrichtung (1) entnommen wird.
 - 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Anrißwerkzeug 2 als Anrißmittel zwei Walzen (2.1, 2.2) umfaßt.
- 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Mikroanrisse quer zur Laufrichtung der Materialbahn (7) im Material gebildet werden.
- 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch ge30 kennzeichnet, daß die Walzen (2.1, 2.2) der Vorrichtung (1)
 gegeneinander laufen.
- 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß beim Eingreifen der Druckelemente (3.1, 3.2) in die Vertiefungen (6) zwischen dem Grund dieser und dem Kopf (8) des eingreifenden Druckelementes (3) ein Spalt h, gebildet wird, der mindestens etwa der 1,5fachen Dicke der Materialbahn (7) entspricht.

WO 01/48314 PCT/EP00/13005

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß bei Eingreifen der Druckelemente (3) ineinander zwischen den Flanken (4.1, 4.2) benachbarter Druckelemente (3.1, 3.2) ein Spalt a von maximal etwa $1000\mu m$ gebildet wird.

16

Verwendung eines Tissue- und/oder tissueähnlichen Materials mit Mikrorissen gemäß den vorhergehenden Ansprüchen als Toilettenpapier, Taschentücher, Küchenrollen, Servietten, Papiertischdecken, Saugeinlagen, Papierhandtücher, Wischtücher und/oder Putztücher.

5

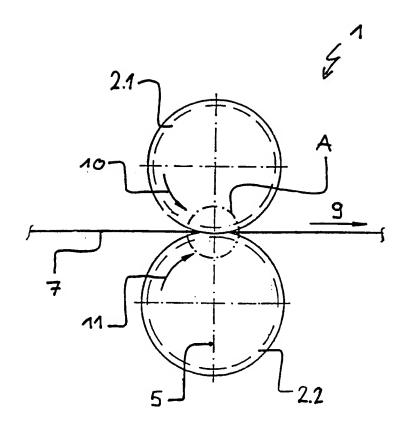


Fig.1

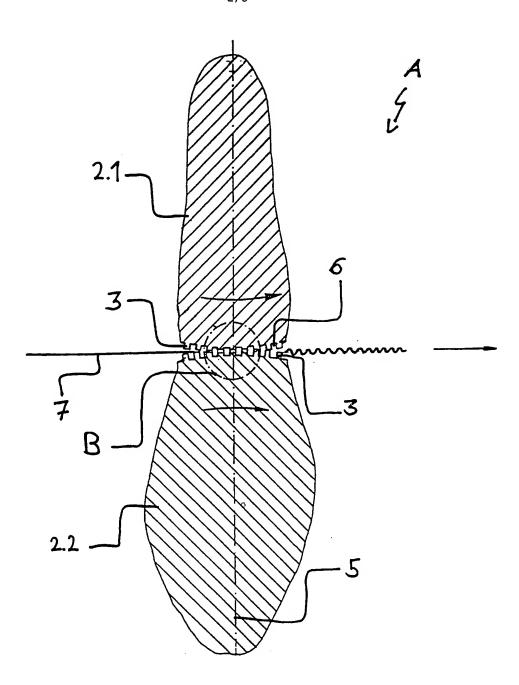


Fig. 2

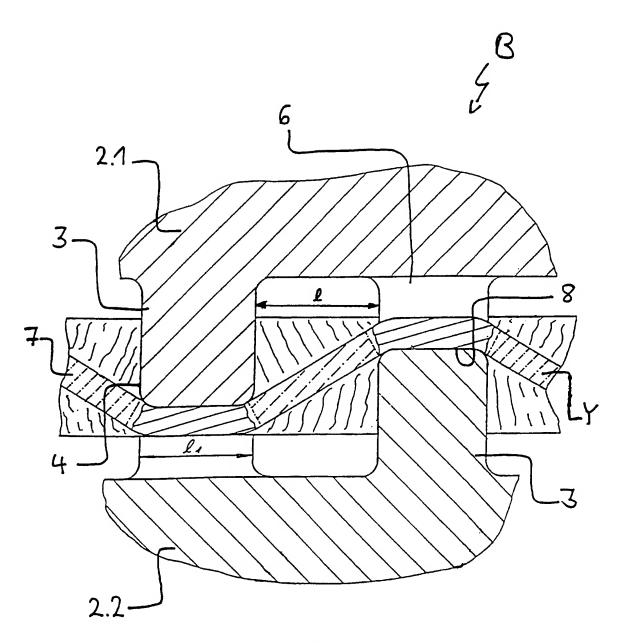


Fig. 3

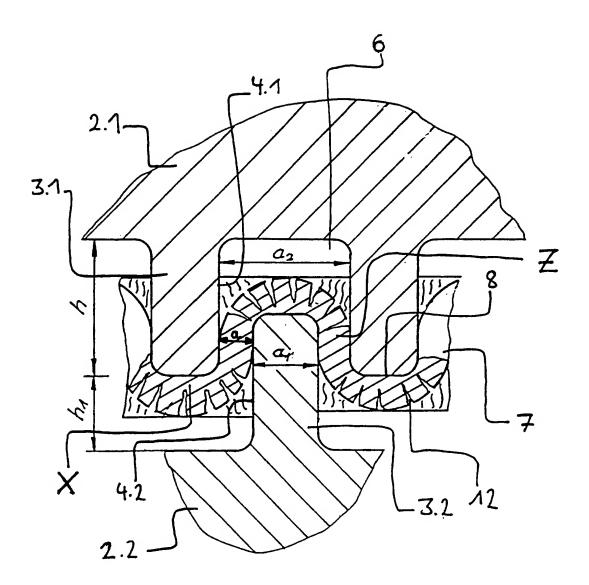


Fig. 4

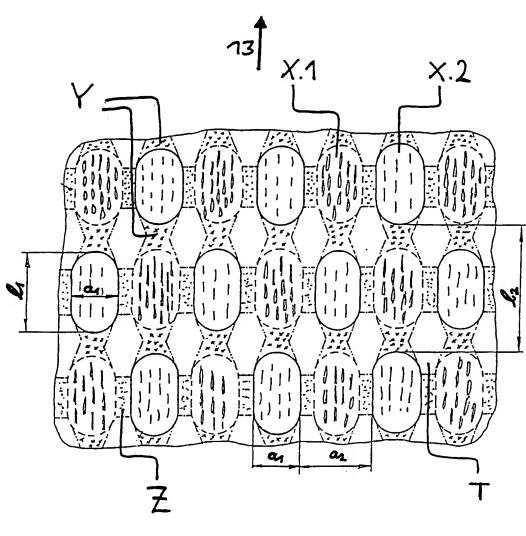


Fig. 5

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 5. Juli 2001 (05.07.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 01/48314 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation?: 25/00, B31F 1/07
- D21H 27/00,
- (21) Internationales Aktenzeichen:
- PCT/EP00/13005
- (22) Internationales Anmeldedatum:
 - 20. Dezember 2000 (20.12.2000)
- (25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

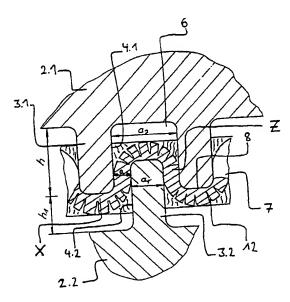
Deutsch

- (30) Angaben zur Priorität: 199 62 294.9 23. Dezember 1999 (23.12.1999)
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): METSÄ TISSUE OYJ [FI/FI]; Revontulentie 8 C, FIN-02100 Espoo (FI).

- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLAPPERT, Ralf [DE/DE]; Wiesenstrasse 18, 56587 Oberhonnefeld (DE).
- (74) Anwalt: MAXTON & LANGMAACK; Postfach 51 08 06, 50944 Köln (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (54) Title: TISSUE AND/OR TISSUE-LIKE MATERIAL AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF
- (54) Bezeichnung: TISSUE- UND/ODER TISSUEÄHNLICHES MATERIAL SOWIE VERFAHREN ZU DESSEN HERSTEL-LUNG



(57) Abstract: The aim of the invention is to provided a tissue and/or tissue-like material which comprises improved optical and/or haptic properties and/or an improved absorbency. To this end, the invention proposes a material of this type which is provided, at least in partial areas on at least one of the surfaces thereof, with a multitude of micro-fissures, which are open toward the surface. The invention also relates to a method for producing the aforementioned tissue and/or tissue-like material.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



1/48314 A3



ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 27. Dezember 2001

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

⁽⁵⁷⁾ Zusammenfassung: Zur Lösung der Aufgabe, ein Tissue- und/oder tissueähnliches Material zur Verfügung zu stellen, welches verbesserte optische und/oder haptische Eigenschaften und/oder eine erhöhte Saugfähigkeit aufweist, wird ein derartiges Material vorgeschlagen, welches zumindest in Teilbereichen auf wenigstens einer seiner Oberflächen mit einer Vielzahl von Mikroanrissen versehen ist, die zur Oberfläche hin offen sind. Des weiteren wird ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Tissue- und/oder tissueähnlichen Materials vorgeschlagen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte .ional Application No PCT/EP 00/13005

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 D21H27/00 D21H D21H25/00 B31F1/07 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) D21H B31F Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. X US 5 490 902 A (SCHULZ GALYN A) 1,3,4 13 February 1996 (1996-02-13) column 6, line 58 -column 7, line 50: 6-9 claim 2 Υ US 5 158 521 A (SINGH BALBIR) 6-9 27 October 1992 (1992-10-27) column 2, line 60 -column 3, line 2 column 4, line 27 -column 5, line 2 figures 4,6 US 5 862 750 A (DELL OLMO GIANCARLO) Α 6 26 January 1999 (1999-01-26) claim 1 EP 0 836 928 A (JAMES RIVER CORP) Α 22 April 1998 (1998-04-22) column 3, line 43 - line 48 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents : *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance cited to understand the principle or theory underlying the *E* earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent tamily Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the International search report 6 July 2001 13/07/2001 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Songy, 0 Fax: (+31-70) 340-3016

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte Jonal Application No PCT/EP 00/13005

Patent document cited in search report			Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 54	490902	Α	13-02-1996	US	5383778 A	24-01-1995
				AT	125587 T	15-08-1995
				DE	69111536 D	31-08-1995
				DE	69111536 T	15-02-1996
				EP	0475671 A	18-03-1992
				ES	2075362 T	01-10-1995
US 51	158521	Α	27-10-1992	CA	2053536 A	06-06-1992
				MX	9102125 A	01-01-1993
US 58	362750	Α	26-01-1999	IT	MI942583 A	20-06-1996
				AT	180214 T	15-06-1999
				AU	704308 B	22-04-1999
				AU	4187696 A	10-07-1996
				BR	9510285 A	11-11-1997
				CA	2208087 A	27-06-1996
				CN	1170386 A	14-01-1998
				DE	69509796 D	24-06-1999
				DE	69509796 T	16-12-1999
				DK	799139 T	08-11-1999
				EG	20698 A	30-11-1999
				EP	0799139 A	08-10-1997
				ES	2134510 T	01-10-1999
				FI	972547 A	13-08-1997
				GR	3030979 T	31-12-1999
				HU	77594 A	29-06-1998
				IL	116179 A	20-06-1999
				WO	9619357 A	27-06-1996
				JP	10511321 T	04-11-1998
				NO	972838 A	19-08-1997
				TR	960809 A	21-10-1996
				ZA	9510325 A	12-06-1996
EP 08	36928	Α	22-04-1998	CA	2218422 A	16-04-1998
				US	6173496 B	16-01-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inta .ionales Aktenzeichen
PCT/EP 00/13005

		1	CI/EF UU	/13005		
A. KLASS IPK 7	IFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES D21H27/00 D21H25/00 B31F1/	07				
Nach der Ir	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen K	Classifikation und der IPK		-		
	RCHIERTE GEBIETE					
IPK 7	eter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssyn D21H B31F	·				
	nte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröftentlichungen,					
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank	(Name der Datenbank und er	vil. verwendete S	Suchbegriffe)		
EPO-In	ternal					
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Ange	abe der in Betracht kommende	en Teile	Betr. Anspruch Nr.		
χ	US 5 490 902 A (SCHULZ GALYN A) 13. Februar 1996 (1996-02-13)			1,3,4		
Y	Spalte 6, Zeile 58 -Spalte 7, Ze Anspruch 2	ile 50;		6-9		
Y	US 5 158 521 A (SINGH BALBIR) 27. Oktober 1992 (1992-10-27) Spalte 2, Zeile 60 -Spalte 3, Ze Spalte 4, Zeile 27 -Spalte 5, Ze Abbildungen 4,6	ile 2 ile 2		6-9		
A	US 5 862 750 A (DELL OLMO GIANCA 26. Januar 1999 (1999-01-26) Anspruch 1	RLO)		6		
A	EP 0 836 928 A (JAMES RIVER CORP 22. April 1998 (1998-04-22) Spalte 3, Zeile 43 - Zeile 48)				
entne entne	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ihmen	X Siehe Anhang Pate	nttamilie			
 Besondere Kategonen von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die dan allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen 						
E ålteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweitelhalt erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)						
anderer soll ode ausgeti *O* Veröffen eine Be *P* Veröffen	ner oder mehreren anderen erbindung gebracht wird und sheliegend ist					
	anspruchten Prioritätsdaturn veröffentlicht worden ist bschlusses der internationalen Recherche	*&* Veröffentlichung, die Mitg Absendedatum des inter				
6.	Juli 2001	13/07/2001		o. o. onventorità		
Name und Po	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Bedien	steter			
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Songy, O				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte. Snales Aldenzeichen
PCT/EP 00/13005

Im Recherchenbericht	Datum der	Mitglied(er) der	Datum der Veröffentlichung
ngeführtes Patentdokument	Veröffentlichung	Patentfamilie	
US 5490902 A	13-02-1996	US 5383778 A AT 125587 T DE 69111536 D DE 69111536 T EP 0475671 A ES 2075362 T	24-01-1995 15-08-1995 31-08-1995 15-02-1996 18-03-1992
US 5158521 A	27-10-1992	CA 2053536 A MX 9102125 A	01-10-1995 06-06-1992 01-01-1993
US 5862750 A	26-01-1999	IT MI942583 A AT 180214 T AU 704308 B AU 4187696 A BR 9510285 A CA 2208087 A CN 1170386 A DE 69509796 D DE 69509796 T DK 799139 T EG 20698 A EP 0799139 A ES 2134510 T FI 972547 A GR 3030979 T HU 77594 A IL 116179 A WO 9619357 A JP 10511321 T NO 972838 A TR 960809 A ZA 9510325 A	20-06-1996 15-06-1999 22-04-1999 10-07-1996 11-11-1997 27-06-1996 14-01-1998 24-06-1999 16-12-1999 08-11-1999 08-10-1997 01-10-1999 13-08-1997 31-12-1999 29-06-1998 20-06-1998 20-06-1999 27-06-1996 04-11-1998 19-08-1997 21-10-1996 12-06-1996
EP 0836928 A	22-04-1998	CA 2218422 A US 6173496 B	16-04-1998 16-01-2001